



Dynamic Search: INPADOC/Family and Legal Status, Derwent World Patents Index

Records for: PN=CN 1206020

save as alert...

save strategy only...

Output ?

Format: Long

Output as: Browser

display / send

Modify ?

refine search

back to picklist

select  
all none

Records 1-2 of 2 In long Format

☐ 1. 2/34/1 (Item 1 from file: 351)

012458355

WPI ACC No: 1999-264463/ 199923

Granulated gelatinised silica-alumina product and its production process - comprises serial ageing, acidifying, water washing, surface activation, drying etc

Patent Assignee: QINGDAO HAIYANG CHEM IND GROUP CORP (QING-N)

Inventor: HU X; LI J; ZHANG C

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
CN 1206020	A	19990127	CN 97105983	A	19970721	199923 B

Priority Applications (No Type Date): CN 97105983 A 19970721

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
CN 1206020	A	1		C08G-077/58	

Abstract (Basic): CN 1206020 A

Sodium silicate solution and acidified aluminium salt of inorganic acid solution is produced into gel grains, which is further produced into spherical granulated alumino silica gel through serial aging, acidifying, water washing, surface activation, drying, etc. The granulated gel contains SiO<sub>2</sub> 89.5-98.5% and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5-9%, has an average grain size of 0.5-8 mm, an average specific surface area 450-880 m<sup>2</sup>/g, an average pore volume 0.3-0.6 ml/g, an average pore size 0.0015-0.0035 micron, and an adsorptivity of 5-15% at 20% RH and 30-50% at 80% RH.

Dwg.0/0

Derwent Class: E33; J01; J04

International Patent Class (Main): C08G-077/58

International Patent Class (Additional): B01D-053/28; B01J-002/04

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

☐ 2.

2/34/2 (Item 2 from file: 345)

14999373

Basic Patent (No,Kind,Date): CN 1206020 A 19990127

PATENT FAMILY:

CHINA (CN)

Patent (No,Kind,Date): CN 1206020 A 19990127

GUANULATED GELATINIZED SILICA-ALUMINA PRODUCT AND ITS PRODUCTION PROCESS (English)

Patent Assignee: QINGDAO HAIYANG CHEMICAL INDUS (CN)

Author (Inventor): ZHANG CHONGMIN (CN); LI JIANSHE (CN); HU XIMEI (CN)  
Priority (No,Kind,Date): CN 97105983 A 19970721  
Applic (No,Kind,Date): CN 97105983 A 19970721  
IPC: \* C08G-077/58; B01J-002/04; B01D-053/28  
CA Abstract No: ; 132(24)323641Y  
Derwent WPI Acc No: ; C 99-264463  
Language of Document: Chinese  
Patent (No,Kind,Date): CN 1081478 B 20020327  
GUANULATED GELATINIZED SILICA-ALUMINA PRODUCT (English)  
Patent Assignee: QINGDAO HAIYANG CHEMICAL INDUS (CN)  
Author (Inventor): ZHANG CHONGMIN (CN); LI JIANSHE (CN); HU XIMEI (CN)  
Priority (No,Kind,Date): CN 97105983 A 19970721  
Applic (No,Kind,Date): CN 97105983 A 19970721  
IPC: \* B01D-053/28; B01J-020/30; B01J-002/04; C08G-077/58  
CA Abstract No: \* 132(24)323641Y  
Derwent WPI Acc No: \* C 99-264463  
Language of Document: Chinese

Inpadoc/Fam.& Legal Stat (Dialog® File 345): (c) 2003 EPO. All rights reserved.

select  
all none

Records 1-2 of 2 In long Format

Output ?

Format: Long

Output as: Browser

display / send

Modify ?

refine search

back to picklist

©1997-2003 The Dialog Corporation - Version 2.3

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08G 77/58

B01J 2/04 B01D 53/28

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97105983.7

[43]公开日 1999年1月27日

[11]公开号 CN 1206020A

[22]申请日 97.7.21 [21]申请号 97105983.7

[71]申请人 青岛海洋化工集团公司

地址 266041 山东省青岛市汾阳路12号

[72]发明人 张崇岷 李建设 胡熙美

[74]专利代理机构 青岛市专利服务中心

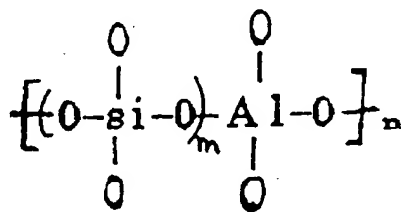
代理人 韩振东

权利要求书2页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法

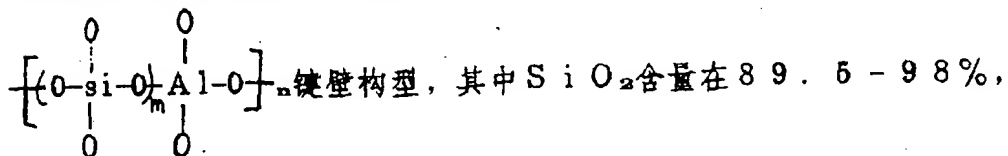
[57]摘要

本发明公开了一种硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法。该方法采用硅酸钠溶液与酸化无机酸铝溶液,在螺旋式造粒装置中,制成球形凝胶粒,再经一系列老化,酸化,水洗,活化表面,干燥等处理工艺,制得含上式键壁的球形颗粒状硅铝胶凝胶粒。该胶粒含  $\text{SiO}_2$ : 89.5—98%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0.5—9%, 平均粒度: 0.5—8mm, 平均比表面积: 450—800 $\text{m}^2/\text{g}$ , 平均孔容在 0.3—0.6 $\text{ml/g}$ , 平均孔径: 0.0015—0.0035 $\mu$ , 在相对湿度 20% 下, 吸附: 5—15%, 在相对湿度 80% 下, 吸附量: 30—50%。



## 权 利 要 求 书

1、一种硅铝胶凝胶粒产品，其特征在于：由硅酸钠溶液与酸化无机酸铝溶液，在混旋式造粒装置中逐级反应并经喷嘴设备喷射到空气中，缩聚成型生成球形颗粒状硅铝胶凝胶粒，该凝胶粒经系列后处理工艺，得到的凝胶粒含有：



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量在 9 - 0.5%，该凝胶粒的平均粒度：0.5 - 8 mm，平均比表面积：450 - 800 m<sup>2</sup>/g，平均孔隙在 0.3 - 0.6 ml/g，平均孔径：0.0015 - 0.0035 μ，在相对湿度 20% 下，吸附：5 - 15%，在相对湿度 80% 下，吸附量：30 - 50%。

2、根据权利要求 1 所述的硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，其特征在于将含 SiO<sub>2</sub>：8 - 22% (Wt) 的硅酸钠溶液与含 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.3 - 12% (Wt) 的酸化无机酸铝溶液，在混旋式造粒装置中，按一定流量泵入混旋器，其反应工作压力在 0.1 - 1.0 MPa，反应温度在：5 - 35℃，反应 PH 值在：7 - 12 的工艺条件下，逐级反应并喷射到空气中，缩聚成型生成球形颗粒硅铝胶凝胶粒，诸凝胶粒的后处理工艺为：

(一) 老化稳定处理：将上述诸凝胶粒置入盛有碱性溶液的老化罐中，控制浸泡时间：1 - 6 小时，浸泡温度：30 - 60℃，控制浸泡液 PH 值 7 - 11；

(二) 酸化处理：将 (一) 中处理的诸凝胶粒置入盛有酸化液的酸化罐中，控制浸泡时间：0.5 - 10 小时，浸泡温度 30 - 60℃；

(三) 水洗处理：将 (二) 中处理的诸凝胶粒置入水洗槽中，用净水冲洗，控制保持水温在：20 - 70℃；冲洗 2 - 15 次，每次冲洗时间：1 - 6 小时，或串罐冲洗，其时间：6 - 30 小时；每次冲洗完毕后测凝胶粒的 PH 值 3 - 7，测比电阻值 > 3000 Ω·cm 时为止；

(四) 表面处理：将 (三) 中处理的诸凝胶粒置入盛有表面活性剂溶液的活化槽中，控制浸泡时间：1 - 24 小时，浸泡液含表面活性剂浓度：0.01 - 2% (Wt)，其为具有表面张力小于 40 达因/cm 的水溶液；

(五) 干燥处理：将 (四) 中处理的诸凝胶粒置入烘干室内，控制烘干热风送风时间：3 - 72 小时，热风温度 60 - 180℃。

3、根据权利要求1所述的硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，其特征在于所述的酸化无机酸铝溶液，其为无机酸与硫酸铝溶液混配而成，其中含硫酸：8 - 20% (Wt)，或含盐酸：6 - 15% (Wt)，或含硝酸：10 - 28% (Wt)，和含硫酸铝：0.3 - 12% (Wt)。

4、根据权利要求2所述的硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，其特征在于所述的酸化液，其含有硫酸：0 - 6% (Wt) 和硫酸铝：0 - 10% (Wt)。

5、根据权利要求2所述的硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，其特征在于所述的表面活性剂，其可以选用：辛烷基酚聚氧乙烯醚，脂肪醇聚氧乙烯硅烷醚，平平加，脂肪酸酰胺聚氧乙烯，泡丝剂M，色浆绿FB，聚乙二醇，氟碳，其中的一种或几种，制成水溶液使用之。

# 说明书

## 硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法

本发明涉及硅化工技术领域，改进了一种硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法。

在石化工程中，经常使用一种硅铝胶来进行脱硫干燥。所采用的硅铝胶其都是由煤油等非极性溶剂中成型制成的。这种硅铝胶成球形度差，易磨损，外观暗黄，其制法耗用大量煤油，容易造成环境污染。造粒的后处理，工艺繁琐，必须经过“热液漂油”工序，以除去硅铝胶中的夹带煤油。在胶粒成型过程中，由于油、水的界面压力作用造成胶粒成球率低且强度不够，易破碎。

本发明的目的是要提供一种骨架强度高的，球形度好，耐磨损的硅铝胶凝胶粒及其制造生产方法。该方法通过喷射造粒装置，将硅铝水溶胶在空气中成型制成球形的硅铝胶凝胶粒（以下简称：凝胶粒），再进行一系列后处理工艺，将凝胶粒的骨架强度提高，凝胶粒表面球形度高，耐磨损，其比表面积在  $450 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔容在  $0.3 - 0.6 \text{ ml/g}$ ，平均孔径： $0.0015 - 0.0035 \mu$ ，平均粒度在  $0.5 - 8 \text{ mm}$ ，相对湿度  $20\%$  状况下，吸附量在  $5 - 15\%$ ，相对湿度  $80\%$  状况下，吸附量在  $30 - 50\%$ 。

本发明的目的是有以下技术方案实现的，研制了一种硅铝胶凝胶粒产品，由硅酸钠溶液与酸化无机酸铝溶液，在混旋式造粒装置中逐级反应并经喷嘴设备喷射到空气中，缩聚成型生成球形颗粒状硅铝凝胶粒，该凝胶粒经系列后处理工艺，

得到的凝胶粒含有：
$$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ (\text{O}-\text{Si}-\text{O})_m-\text{Al}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$$
 键壁构型，其中  $\text{SiO}_2$  含量在

$89.5 - 98\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在  $9 - 0.5\%$ ，该凝胶粒的平均粒度： $0.5 - 8 \text{ mm}$ ，平均比表面积： $450 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔容在  $0.3 - 0.6 \text{ ml/g}$ ，平均孔径： $0.0015 - 0.0035 \mu$ ，在相对湿度  $20\%$  下，吸附： $5 - 15\%$ ，在相对湿度  $80\%$  下，吸附量： $30 - 50\%$ 。

本硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，将含  $\text{SiO}_2$ ： $8 - 22\%$  (Wt) 的硅酸钠溶液与含  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ： $0.3 - 12\%$  (Wt) 的酸化无机酸铝溶液，在混旋式造粒装置中，按一定流量泵入混旋器，其反应工作压力在  $0.1 - 1.0 \text{ MPa}$ ，反应温度在： $5 - 35^\circ\text{C}$ ，反应 PH 值在： $7 - 12$  的工艺条件下，逐级反应并喷射到空气中，缩聚成型生成球形颗粒硅铝胶凝胶粒，诸凝胶粒的后处理工艺为：

(一) 老化稳定处理：将上述诸凝胶粒置入盛有碱性溶液的老化罐中，控制浸泡时间：1 - 6 小时，浸泡温度：30 - 60℃，控制浸泡液PH值7 - 11；

(二) 酸化处理：将(一)中处理的诸凝胶粒置入盛有酸化液的酸化罐中，控制浸泡时间：0.5 - 10 小时，浸泡温度30 - 60℃；

(三) 水洗处理：将(二)中处理的诸凝胶粒置入水洗槽中，用净水冲洗，控制保持水温在：20 - 70℃；冲洗2 - 15次，每次冲洗时间：1 - 6 小时，或串罐冲洗，其时间：6 - 30 小时；每次冲洗完后测凝胶粒的PH值3 - 7，测比电阻值 $>3000 \Omega \cdot \text{cm}$ 时为止；

(四) 表面处理：将(三)中处理的诸凝胶粒置入盛有表面活性剂溶液的活化槽中，控制浸泡时间：1 - 24 小时，浸泡液含表面活性剂浓度：0.01 - 2% (Wt)，其为具有表面张力小于40达因/cm的水溶液；

(五) 干燥处理：将(四)中处理的诸凝胶粒置入烘干室内，控制烘干热风送风时间：3 - 72 小时，热风温度60 - 180℃。

本硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，所述的酸化无机酸铝溶液，其为无机酸与硫酸铝溶液混配而成，其中含硫酸：8 - 20% (Wt)，或含盐酸：6 - 15% (Wt)，或含硝酸：10 - 26% (Wt)，和含硫酸铝：0.3 - 12% (Wt)。

本硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，所述的酸化液，其含有硫酸：0 - 6% (Wt) 和硫酸铝：0 - 10% (Wt)。

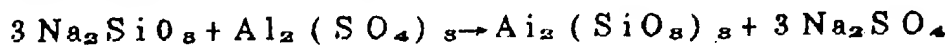
本硅铝胶凝胶粒产品及其生产方法，所述的表面活性剂，其可以选用：辛烷基酚聚氧乙烯醚，脂肪醇聚氧乙烯硅烷醚，平平加，脂肪酸酰胺聚氧乙烯，泡丝剂M，色浆绿FB，聚乙二醇，氟碳，其中的一种或几种，制成水溶液使用之。

本发明的硅铝胶凝胶粒产品的生产方法，其优点在于：由于凝胶粒骨架结构

的 
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ (-\text{Si}-\text{O})_m \text{Al}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
 键壁构型，决定其极性很强，表面活性强，对疏OH基有较强的

吸附能力，因此特别适用于天然气等燃气的脱硫脱水处理上。本发明的原料处理上，采用酸化硫酸铝溶液与硅酸钠在专利CN95233839.4号所公开的混施式造粒装

置中反应，旋流，在喷嘴中形成液流，在喷嘴出口处，由于表面张力作用在空气中由硅酸铝和正硅酸缩聚而成为0.5-8mm的球形度高的硅铝胶凝胶粒，其反应式为：

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$$


其中，酸化无机酸铝溶液的配制是由无机酸与硫酸铝溶液混配而成的。该无机酸铝溶液中，含硫酸：8-20% (Wt)，或含盐酸：6-15% (Wt)，或含硝酸：10-26% (Wt) 和含硫酸铝0.3-12% (Wt)。酸化无机酸铝溶液，用来保证形成的硅铝凝胶粒中氧化铝含量在0.5-9%，构成 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Al}]$ 键壁的微孔网状结构。

在对硅铝胶凝胶粒后处理过程中，酸化处理尤为重要。球形颗粒状的硅铝胶凝胶粒，经过老化处理，得到稳定的三维网状结构，达到孔隙通达，孔隙适中，但凝胶粒骨架中 $\text{Al}^{3+}$ 的结合 $\text{Al}-\text{O}$ 键较 $\text{Si}-\text{O}$ 键为弱，有必要在酸化处理中加强 $\text{Al}-\text{O}$ 键，故在酸化液中再加硫酸铝，以对凝胶骨架进行补铝增铝的强化作用，以防止凝胶骨架中 $\text{Al}^{3+}$ 被洗脱，保证 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量达标。当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量需要在较低值时，可以使酸化液中仅含硫酸，经酸化处理的凝胶粒，其含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量就可较低，如例2所述。本发明设计的凝胶粒所含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量的幅度范围，是通过酸化处理达到稳定状态的。在水洗处理时，利用温水将凝胶粒网状孔隙中的 $\text{Na}^+$ ， $\text{H}^+$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ，多余的 $\text{Al}^{3+}$ 冲洗出去，由于导电的 $\text{Al}^{3+}$ 存在，水洗程度可依据测试凝胶粒的比电阻值来确定水洗终止标准。由上海产电导率仪-DDS-11A型测得比电阻值大于3000 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，即可停止水洗。

由于对凝胶粒进行了老化，酸化，水洗，表面活性剂，干燥处理，各处理工艺相互补充协同作用，最终获得：含氧化铝：0.5-9%，含 $\text{SiO}_2$ ：89.5-98%，平均粒度：0.5-8mm，平均比表面积在450-800 $\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔隙在0.3-0.6 $\text{ml/g}$ ，平均孔径在0.0015-0.0035 $\mu\text{m}$ ，相对湿度20%状况下，吸附量在5-15%，相对湿度80%状况下，吸附量在30-50%的硅铝胶凝胶粒的球形颗粒产品。



本发明的实施例通过下列表1，表2表达出来。本发明的保护范围不仅局限于实施例中。

实施本发明的生产方法中，首先将硅酸钛溶液配制成含 $\text{SiO}_2$ ：8 - 22 % (Wt)，如表1所列原料浓度的溶液，和将酸化无机酸铝溶液配制成含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0.3 - 12 % (Wt)，如表1所列原料浓度的溶液。再分别泵入混旋式造粒装置中，按一定流量控制反应工作压力在：0.1 - 1.0 MPa，反应温度在5 - 35℃，反应PH值在：7.5 ± 0.2的工艺条件下（具体如表1所列制胶条件），经逐级反应喷射到空气中，缩聚成球形颗粒状硅铝胶凝胶粒。诸凝胶粒的后处理工艺如表1所列条件进行：（转5页）

表 1:

工 艺 编 号	制 胶 原 料			制 胶 条 件		老 化 稳 定 处 理			酸 化 处 理		水 洗 处 理		表 面 处 理	
	含SiO <sub>2</sub> 浓度%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度%	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 浓度%	压力 (MPa)	反应温 度(°C)	温度 (°C)	pH值	时间 (hr)	酸化液成分及浓度%	时 间 (hr)	温度 (°C)	次数	活性剂种 类浓度(%)	时间 (hr)
1	14.1	11.9	5.8	0.30	18±5	40-45	9-9.5	3.0	2.0	1.0	4.0	8	WA 0.6	6
2	14.1	11.9	5.8	0.30	18±5	45-50	8.5-9.0	6.0	2.0	-	6.0	9	WA 0.4	5
3	14.1	11.9	5.8	0.30	18±5	40-45	9-9.5	5.0	-	4.0	6.0	10	平平加 0.5	6
4	11.9	8.3	7.2	0.34	18±5	40-45	8.5-9.0	4.0	-	2.0	4.0	7	WA 0.3	4
5	11.9	8.3	7.2	0.34	18±5	40-45	9.0-9.5	4.0	-	8.0	4.0	11	WA 0.3	7
6	21.5	19.5	0.45	0.25	16	30	7.8	0.5	-	1.5	30-35	7	氯磺 0.02	8
7	17	18.5	1.5	0.50	19	28	7.5	6.0	-	4.0	25-35	11	WA 0.3	6
8	15	15.3	6.05	0.45	28	30	7-8	1.5	-	5.0	50-60	9	WA 0.5	4
9	9.5	8.5	9.5	0.30	18	25	9	3.0	1.9	1.14	25-35	12	平平加 0.4	6
10	17.5	16	6.0	0.40	14	25	9-9.5	1.0	5.0	-	25-35	8	WA 0.28	4
11	14	9(HCl)	5.8	0.35	20	40	9	6.0	1.0	0.5	25-35	14	WA 0.58	6
12	17	19 (HNO <sub>3</sub> )	6.5	0.35	22	40	9	4.0	-	2.0	40-45	10	泡丝剂 0.6	6

其中水洗处理中测定水洗终止的方法是：

- (1) 称取一定量凝胶粒，放入塑料袋中研磨碎后，全部倒入烧杯中；
- (2) 加入3倍重量的蒸馏水，搅拌均匀，静置3-10分钟，再搅拌1-2次，静置3-10分钟；

(3) 取上清液，用上海产PHS-3C型精密PH计，测该液的PH值；

(4) 取上清液，用上海产DDS-11A型电导率仪测该液的电导率。

干燥处理：将上述12批次的凝胶粒，或装入平盘中摊平40 mm厚层，在烘干室（箱）内烘干，或摊平在网带输送带上25-30 mm，在烘干隧道中烘干，其中烘干热风温度为：60-180，烘至凝胶粒含水量<2%，即得成品硅铝胶凝胶产品，其分析测验结果如表2所列：（转7页）

表 2:

技术指标	孔 密 (ml/g)	孔表面 (m <sup>2</sup> /g)	孔 径 (μ)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 (%)	吸 附 量	
					RH20%	RH80%
1	0.454	735	0.0024	2.44	9.30	42.24
2	0.505	783	0.0026	1.28	10.09	47.62
3	0.536	688	0.0031	5.76	10.20	49.38
4	0.500	627	0.0032	6.84	7.80	50.36
5	0.510	615	0.0033	8.42	8.36	48.69
6	0.516	706	0.0029	0.62	10.09	44.06
7	0.524	658	0.0032	3.02	9.52	46.45
8	0.568	642	0.0035	6.05	10.55	45.52
9	0.459	732	0.0025	3.04	9.30	39.90
10	0.597	638	0.0037	3.48	8.32	48.42
11	0.525	676	0.0030	3.70	11.21	49.03
12	0.477	664	0.0029	5.83	11.56	47.87